

6. w2169-01

## A PROCESS FOR MAKING A MULTILAYER FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE

**Publication number:** WO9323253

**Publication date:** 1993-11-25

**Inventor:** CUSHNER STEPHEN; FAN ROXY NI; LEBERZAMMER ERNST; QUINN JOHN ANTHONY; SHEA PAUL THOMAS; VAN ZOEREN CAROL MARIE

**Applicant:** DU PONT (US)

**Classification:**





- international: **B41C1/05; B41N1/12; B41C1/02; B41N1/12; (IPC1-7):**  
B41N1/12; B41C1/05

- european: B41C1/05; B41N1/12

**Application number:** WO1993US04184 19930510

**Priority number(s):** US19920881444 19920511

### Also published as:

 EP0640044 (A1)  
 US5804353 (A1)  
 EP0640044 (A0)  
 EP0640044 (B1)

### Cited documents:

 GB2223984  
 US3991673  
 US2014043  
 FR1293771

**Report a data error here**

### Abstract of WO9323253

A process for making a multilayer flexographic printing plate which involves reinforcing and laser engraving a multilayer flexographic printing element.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2846955号

(45) 発行日 平成11年(1999) 1月13日

(24) 登録日 平成10年(1998)10月30日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
B 4 1 C 1/05		B 4 1 C 1/05
B 4 1 N 1/12		B 4 1 N 1/12

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平5-520285	(73) 特許権者	999999999 イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー アメリカ合衆国デラウエア州 19898. ウイルミントン. マーケットストリート 1007
(86) (22) 出願日	平成5年(1993) 5月10日	(72) 発明者	クツシユナー, ステイーブン アメリカ合衆国ニュージャージー州 07738. リンクロフト. ホイスバリング ハインズドライブ39
(65) 公表番号	特表平7-505840	(72) 発明者	フアン, ロクシー・ニー アメリカ合衆国ニュージャージー州 08816. イースト プランズウイツク. ヘリテイツジコート3
(43) 公表日	平成7年(1995) 6月29日	(74) 代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 3 / 0 4 1 8 4	審査官	中澤 俊彦
(87) 国際公開番号	W O 9 3 / 2 3 2 5 3		
(87) 国際公開日	平成5年(1993)11月25日		
審査請求日	平成8年(1996) 7月16日		
(31) 優先権主張番号	8 8 1, 4 4 4		
(32) 優先日	1992年5月11日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層フレキシグラフ印刷板を作成する方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 機械的、光化学的および熱化学的強化、またはこれらの組合わせよりなる群から選択される強化手段により、(i) 可撓性の支持体の上に存在する少なくとも1つのエラストマーの中間層と、(ii) この中間層の上に存在する中間層の組成とは異なる組成のエラストマーの頂層(上層)とを強化して、場合によりエラストマーの層の上に存在するカバーシートを有することのできるレーザー彫刻可能なフレキシグラフ印刷用エレメントを作り、但し、熱化学的手段による強化は硫黄、硫黄含有部分、または過酸化物以外の架橋剤を用いて行われ、そしてさらに頂層と中間層の強化手段は同じかまたは異なっていてよい；そして

(b) 工程(a)のレーザー彫刻可能なエレメントを、少なくとも1つの予め設定したパターンによりレーザー

2

彫刻して、レーザーで彫刻されたフレキシグラフ印刷板を作る、但し、もしカバーシートが存在するときは、レーザー彫刻に先立ってこのカバーシートは取り除かれることからなる、多層フレキシグラフ印刷板を作成する方法。

【請求項2】 (a) 機械的、光化学的および熱化学的強化、またはこれらの組合わせよりなる群から選択される強化手段により、可撓性の支持体の上に存在するエラストマーの中間層上のエラストマーの頂層を強化して、場合によりエラストマーの層の上に存在するカバーシートを有することのできるレーザー彫刻可能なフレキシグラフ印刷用エレメントを作り、但し、熱化学的手段による強化は硫黄、硫黄含有部分、または過酸化物以外の架橋剤を使用して行われる；そして

(b) 工程(a)のレーザー彫刻可能なエレメントを少

なくとも1つの予め設定したパターンによりレーザー彫刻してレーザーで彫刻されたフレキシグラフ印刷板を作る、但し、もしカバーシートが存在するときは、レーザー彫刻に先立ってこのカバーシートは取り除かれることから、多層フレキシグラフ印刷板を作成する方法。

【請求項3】(a) 可撓性の支持体；

(b) 少なくとも1つのレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマーの中間層；および

(c) 層(b)上に存在するレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマーの頂層からなり、ここで層(c)の組成は層(b)の組成とは異なり、また層(b)と層

(c)とは機械的または熱化学的に単独で強化されているか、または機械的および光化学的、機械的および熱化学的、光化学的および熱化学的、または機械的、光化学的および熱化学的に組み合わせて強化されており、但し、熱化学的強化は硫黄、硫黄含有部分、または過酸化物以外の架橋剤を使用して行われ、さらに層(b)と層

(c)の強化は同じかまたは異なることができるレーザー彫刻可能な多層フレキシグラフ印刷用エレメント。

【請求項4】(a) 可撓性の支持体；

(b) エラストマーの中間層；および

(c) 層(b)の上に存在するレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマーの頂層からなり、ここでこの頂層は機械的または熱化学的手段により単独で強化されているか、または機械的および光化学的、機械的および熱化学的、光化学的および熱化学的、または機械的、光化学的および熱化学的手段を組み合わせて強化されており、但し、熱化学的手段による強化は硫黄、硫黄含有部分、または過酸化物以外の架橋剤を使用して行われるレーザー彫刻可能な多層フレキシグラフ印刷用エレメント。

【請求項5】(a) 可撓性の支持体；

(b) 少なくとも1つのレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマーの中間層；および

(c) 層(b)上に存在するレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマーの頂層からなり、ここで層(c)の組成は層(b)の組成とは異なり、また層(b)と層

(c)とは少なくとも1つの熱可塑性エラストマーからなり、各層は機械的または熱化学的手段で単独で強化されているか、または機械的および光化学的、機械的および熱化学的、光化学的および熱化学的、または機械的、光化学的および熱化学的手段を組合わせて強化されており、さらにここで層(b)と(c)の強化手段は同じかまたは異なっていてよい

レーザー彫刻可能な多層フレキシグラフ印刷用エレメント。

【請求項6】(a) 可撓性の支持体；

(b) エラストマーの中間層；および

(c) 層(b)上に存在するレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマーの頂層からなり、ここでこの頂層は少なくとも1つの熱可塑性エラストマーからなり、頂層は機械的または熱化学的手段で単独に強化されているか、または機械的および光化学的、機械的および熱化学的、光化学的および熱化学的、または機械的、光化学的および熱化学的手段を組合わせて強化されているレーザー彫刻可能な多層フレキシグラフ印刷用エレメント。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明はフレキシグラフ印刷板を作成する方法に関し、特にレーザーで彫刻された多層フレキシグラフ印刷板を作成するための方法と、またレーザーで彫刻しうる多層フレキシグラフ印刷用エレメントにも関連するものである。

発明の背景

フレキシグラフ印刷に際して、特に包装用材料、例えば厚紙、プラスチックフィルムなどのような、波形または平滑な表面に印刷するのに使用する印刷板は良く知られている。

一般的に、これまで用いられて来たフレキシグラフ印刷板は加硫ゴムから作られている。ゴムは良好なインク転写性、高い弾性、および高い圧縮性などをもち、過酷な溶剤でも使用できるので好ましいものである。ゴムエレメントは適当な型の中でゴムを加硫することにより作られる。

極く最近、ゴムエレメントを直接レーザーで彫刻することが可能になった。レーザー彫刻によりゴム印刷板に多様な機会が与えられるようになった。集中性の高い、制御可能なエネルギーのレーザーは、ゴムに非常に細かなディテールを彫刻することができる。印刷板のレリーフは色々と変えることができる。非常にけわしいスロープと同じくゆっくりと低下するレリーフスロープとを、印刷板のドットゲインに影響するように彫刻することができる。

市販のゴムには天然のものとまたは合成のものがある。合成ゴムにはエチレン-プロピレン-ジエンモノマーエラストマー(EPDM)があり、これを用いてレーザー彫刻可能なフレキシグラフ印刷用エレメントを作ることができる。天然または合成ゴムから作られるエレメントは、化学的に架橋させるために硫黄、硫黄含有成分、または過酸化物による加硫を必要とする。このような架橋した物質を以後「ゴム」と称する。その上、このような加硫エレメントは、一様な厚さと印刷に適した平滑な表面を得るために磨砕を必要とする。これは非常に時間を要しかつ大変手間のかかるものである。

レーザーで彫刻された単層のフレキシグラフ印刷板を、以下の方法により作ることができることが認められた。

(a) 機械的、光化学的および熱化学的またはこれらの組合わせよりなる群から選択された手段により、可撓性の支持体の上に存在するエラストマーの層を強化して、場合によりエラストマーの層の上に位置した除去可能なカバーシートを有するレーザーで彫刻可能なフレキシグラフ印刷用エレメントを作り、但し、熱化学的手段による強化は硫黄、硫黄含有成分、または過酸化物以外の架橋剤を使用して行われ；そして

(b) 工程 (a) のレーザー彫刻可能なエレメントを少なくとも1つの予め決められたパターンによりレーザーで彫刻してレーザー彫刻されたフレキシグラフ印刷板を作る、但し、カバーシートが存在するときは、レーザー彫刻に先立ってこのカバーシートは取り去ることからなる方法により、本出願人の同日日出願である米国特許出願第 号に記載されたフレキシグラフ印刷板を作ることができる。

1970年12月22日付でCaddell氏に対し許可された米国特許第3,549,733号では、ポリマーの印刷板を作成する方法を記載している。印刷板はポリマー材料の層を充分な強度のコントロールされたレーザービームに当てて、ポリマーを除去して表面にくぼみを形成することにより作られる。

#### 発明の要点

本発明は、

(a) 機械的、光化学的および熱化学的、またはこれらの組合わせよりなる群から選択される手段により、

(i) 可撓性の支持体の上に存在する少なくとも1つのエラストマー中間層と、(ii) この中間層の上に存在する中間層の組成とは異なる組成のエラストマーの頂層

(上層) とを強化して、場合により除去可能なカバーシートを有する、レーザー彫刻可能なフレキシグラフ印刷用エレメントを作り、但し、熱化学的手段による強化は硫黄、硫黄含有成分、または過酸化物以外の架橋剤を用いて行われる；そして

(b) 工程 (a) のレーザー彫刻可能なエレメントを、少なくとも1つの予め設定したパターンによりレーザー彫刻してレーザーで彫刻されたフレキシグラフ印刷板を作る、但し、もしカバーシートが存在するときは、レーザー彫刻に先立ってこのカバーシートは取り除かれることからなる、多層フレキシグラフ印刷板を作成する方法に関する。

第2の態様では、本発明は多層フレキシグラフ印刷板を作成する方法に関し、これは

(a) 機械的、光化学的および熱化学的またはこれらの組合わせよりなる群から選択される手段により可撓性の支持体上に存在するエラストマーの中間層上のエラストマーの頂層(上層)を強化して、場合により除去可能なカバーシートを有する、レーザー彫刻可能なフレキシグラフ印刷用エレメントを作り、但し、熱化学的手段による強化は硫黄、硫黄含有成分、または過酸化物以外の架

橋剤を使用して行われる；そして

(b) 工程 (a) のレーザー彫刻可能なエレメントを、少なくとも1つの予め設定したパターンによりレーザー彫刻してレーザー彫刻されたフレキシグラフ印刷板を作る、但し、もしカバーシートが存在するときは、レーザー彫刻に先立ってこのカバーシートは取り除かれることからなっている。

第3の態様では、本発明は多層のレーザー彫刻可能なフレキシグラフ印刷用エレメントに関し、これは

(a) 可撓性の支持体；

(b) 少なくとも1つのレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマーの中間層；および

(c) 層 (b) の上に存在するレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマーの頂層からなり、ここで層 (c) の組成は層 (b) の組成とは異なるものであり、また層 (b) と層 (c) とは機械的または熱化学的に単独で強化されているか、または機械的と光化学的、機械的と熱化学的、光化学的と熱化学的、または機械的、光化学的と熱化学的に組合わせて強化されており、但し、熱化学的な強化は硫黄、硫黄含有成分、または過酸化物以外の架橋剤の使用で行われ、そして、さらに層 (b) と層

(c) の強化手段は同じかまたは異なってもよい。

第4の態様においては、本発明は多層のレーザー彫刻可能なフレキシグラフ印刷用エレメントに関し、これは

(a) 可撓性の支持体；

(b) エラストマーの中間層；および

(c) 層 (b) の上に存在するレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマー頂層からなり、ここで、この頂層は機械的または熱化学的に単独で強化されているか、または機械的と光化学的、機械的と熱化学的、光化学的と熱化学的、または機械的、光化学的と熱化学的に組合わせて強化されており、但し、熱化学的な強化は硫黄、硫黄含有成分、または過酸化物以外の架橋剤を使用して行われる。

第5の態様では、本発明は多層のレーザー彫刻可能なフレキシグラフ印刷用エレメントに関し、これは

(a) 可撓性の支持体；

(b) 少なくとも1つのレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマーの中間層；および

(c) 層 (b) の上に存在するレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマーの頂層からなっており、ここで、層 (c) の組成は層 (b) の組成とは異なるものであり、また層 (b) と (c) とは少なくとも1つの熱可塑性エラストマーからなり、これら各層は機械的または熱化学的に単独で強化されているか、または機械的と光化学的、機械的と熱化学的、光化学的と熱化学的、または機械的、光化学的と熱化学的に組合わせて強化されており、さらに層 (b) と (c) の強化手段は同じかまたは異なってもよい。

第6の態様においては、本発明は多層のレーザー彫刻

可能なフレキシグラフ印刷用エレメントに関し、これは  
(a) 可撓性の支持体；

(b) エラストマーの中間層；および

(c) 層 (b) の上に存在するレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマーの頂層からなっており、ここで、この頂層は少なくとも1つの熱可塑性エラストマーからなり、この頂層は機械的または熱化学的に単独で強化されているか、または機械的と光化学的、機械的と熱化学的、光化学的と熱化学的、または機械的、光化学的と熱化学的に組合わせて強化されている。

発明の具体的説明

レーザーはある種の物質を融除するのに十分な出力密度を出現することができる。炭酸ガスレーザーのような高出力レーザーは木材、プラスチックおよびゴムのような多くの物質を融除することができる。レーザーからの出力が適当な出力密度で基体上の特定の個所にいったん集光されると、有機固体からある深さに物質を除去してレリーフを形成することができる。レーザービームが当たらなかった領域は除去されることはない。従って、レーザーの使用により特定の材料に極めて複雑な彫刻を作り出す能力を与える。

ここで使用する「レーザー彫刻可能なもの」という用語は、十分な強度のレーザービームに当てられた材料の領域が、フレキシグラフ用に適当な充分な解像性とレリーフの深さをもって物理的に分離するように、レーザー光を吸収することのできる強化された材料を示すものである。レーザー光が強化された材料により直接吸収されないならば、以下に述べるようなレーザー光吸収成分を加える必要のあることが理解されよう。「物理的分離」とは、このように露光した材料が取り除くか、または、真空クリーニングまたは水洗のような機械的な任意の手段によるか、または表面にガス流を直接当てることにより、ほぐれた粒子を除くかのいずれかを意味している。

驚いたことに、多層のフレキシグラフ印刷用エレメントを強化しそしてレーザーで彫刻することにより、フレキシグラフ印刷板を作ることができるのが認められた。これは、これらのエレメントが通常のゴム製の印刷用エレメントの硬さを有していないので、全く予想のつかない驚くべきことであった。このような非ゴム製の印刷用エレメントはレーザー彫刻工程の間に著しく熔融し、従って板上に質の劣った低解像度の画像を形成するであろうと予想されていたからである。従って、本発明のエレメントと方法はレーザー彫刻可能なゴム製フレキシグラフ印刷用エレメントに代わるもので、パッケージ業界で必要とされる高い解像力をもつ印刷板が得られるものである。

この多層のレーザー彫刻可能フレキシグラフ印刷用エレメントと方法はエラストマー材料を用いており、均一な厚さを得るためのめんどろな加硫と摩砕工程を必要としない。均一な厚さの多層フレキシグラフエレメント

は、押出しとカレンダー処理、積層化、成形、噴霧、またはディップコーティングなどのような各種の方法により調製することができる。その上、有害な硫黄または硫黄含有架橋剤による処理は必要としない。

これらのエラストマー材料はシームレスの、連続的印刷エレメントの形成に特に有効に用いることができる。平らなシート状エレメントは、このエレメントを円筒形のもの、通常、印刷用スリーブまたは印刷用シリンダーそのもののまわりに巻きつけ、そして両端を互いに熔融してシームレスの連続エレメントを形成する再処理をすることができる。このような熔融は加硫ゴムでは不可逆的に架橋され、従ってネットワーク構造が破壊されないかぎり溶解または熔融できないため、ゴム製の印刷板では不可能である。

連続的な印刷用エレメントは壁紙、デコレーション用およびギフト用包装紙のような、連続的デザインのフレキシグラフ印刷に利用される。さらに、このような連続的印刷エレメントは通常のレーザー彫刻装置に取り付けるのに好適である。両端を熔融する時、印刷用エレメントが巻き付けられるスリーブまたはシリンダーは、彫刻工程の間に回転ドラムとして機能するレーザー彫刻装置中に直接取り付けることができる。

特に記載しない限り、「多層のフレキシグラフ印刷板またはエレメント」の用語は、これに限定するものではないが、平面シートおよびシームレスの連続的な形態を含むフレキシグラフ印刷に適した任意の形状の印刷板またはエレメントを包含する。

本発明の多層のレーザー彫刻可能なフレキシグラフ印刷用エレメントと方法についての別の特徴は、レーザー彫刻の間に通常のゴム印刷板に伴う有害な臭気が最小となることである。

本発明の多層エレメントの利点は可撓性の支持対が存在することにより寸法安定性が得られることである。

本発明のエレメントと方法では、機械的、光化学的および熱化学的強化手段またはこれらの組合わせよりなる群から選択される、少なくとも1種の強化手段を用いて強化することのできるエラストマー材料を利用して下記に示すようなレーザー彫刻に適したエラストマー層を作るが、熱化学的強化手段は硫黄、硫黄含有成分または過氧化物以外の架橋剤を使用して行われるものである。このような強化手段は本発明の多層のレーザーで彫刻可能なフレキシグラフ印刷用エレメントと方法を利用する際に非常に重要である。

多層のフレキシグラフ印刷板を作成する本発明の方法は

(a) 機械的、光化学的および熱化学的強化手段、またはこれらの組合わせよりなる群から選択される手段により、(i) 可撓性の支持体の上に存在する少なくとも1つのエラストマーの中間層と、(ii) この中間層の上に存在する中間層の組成とは異なる組成のエラストマーの

頂層とを強化して、場合により除去可能のカバーシートを有するフレキシグラフ印刷用エレメントを作り、但し、熱化学的手段による強化は硫黄、硫黄含有成分、または過酸化物以外の架橋剤を使用して行われ、そして、さらに頂層と中間層の強化手段は同じかまたは異なっていてよい；そして

(b) 工程 (a) のレーザー彫刻可能なエレメントを、少なくとも 1 つの予め設定したパターンによりレーザー彫刻してレーザーで彫刻したフレキシグラフ印刷板を作る、但し、カバーシートが存在するときは、レーザー彫刻に先立ってこのカバーシートは取り除くことからなっている。

多層のフレキシグラフ印刷板を作成するための本発明の別の態様では、

(a) 機械的、光化学的および熱化学的の各強化手段、またはこれらの組み合わせよりなる群から選択される強化手段により、可撓性の支持体の上に存在するエラストマーの中間層の上のエラストマー頂層を強化し、場合によりエラストマーの層の上に存在するカバーシートを有することのできる、レーザー彫刻可能なフレキシグラフ印刷用エレメントを作り、但し、熱化学的手段による強化は硫黄、硫黄含有成分、または過酸化物以外の架橋剤を使用して行われる、そして

(b) 工程 (a) のレーザー彫刻可能なエレメントの頂層をレーザー彫刻してレーザーで彫刻されたフレキシグラフ印刷板を作る、但し、カバーシートが存在するときは、レーザー彫刻に先立ってこのカバーシートは取り除くことからなっている。

頂層は良好なレーザー彫刻特性とそしてインク転写性、耐溶剤性、および耐オゾン性を含めた所要の印刷適性を有していなければならない。同時に、中間層は良好なレーザー彫刻特性をもつとともに、ショア A 硬度および弾性を含む所要の全体的特性を与えるように処方化することができる。これに加えて頂層は中間層に付着しながら同様の柔軟性をもつよう、中間層と相溶性を有していなければならない。

当業者には明らかなように、かかる多層構造に関して得られる利点を最大にするためには、各層は異なる組成、すなわち頂層は中間層とは異なった組成をもっている。

一般に、頂層はエラストマー材料から構成され、これは機械的および／または光化学的および／または熱化学的に単独または組合わせて強化されており、但し、熱化学的手段による強化は硫黄、硫黄含有成分、または過酸化物以外の架橋剤を使用して行われる。さらに頂層の強化は中間層の強化と同じかまたは異なってもよい。

単独のエラストマー材料または材料の組合わせのいずれでも、頂層が所要の特性をもつかぎり使用することができる。またこれらの材料は、レーザー彫刻工程の間に

有害なガスを放出するのを避けるため、硫黄のようなヘテロ原子またはハロゲンを含まないことが好ましいが絶対的なものではない。

頂層を作るのに適したエラストマー材料の例は、Chandler 氏他編の *Plastics Technology Handbook*, (1987) で述べられており、参照のため明細書中に組入れる。これにはブタジエンとスチレンのコポリマー、イソプレンとスチレンのコポリマー、スチレン-ジエネ-スチレンのトリブロックコポリマー、などのようなエラストマー材料が包含されるがこれに限定はされるものではない。ある種のこれらのブロックコポリマーは米国特許第 4, 323, 636 号、同第 4, 430, 417 号および同第 4, 045, 231 号で述べられており、この開示を参照のため明細書中に組入れる。これらのトリブロックコポリマーは 3 つの基本的なタイプのポリマーに分けられる：ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン (SBS)、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン (SIS)、またはポリスチレン-ポリ(エチレンブチレン)-ポリスチレン (SEBS) である。

また架橋していないポリブタジエンとポリイソプレン；ニトリル系エラストマー；ポリクロロプレン；ポリイソブチレンとその他のブチルエラストマー；クロロスルホン化ポリエチレン；ポリサルファイド；ポリアルキレンオキサイド；ポリホスファゼン；アクリレートおよびメタクリレートのエラストマーのポリマーおよびコポリマー；エラストマーのポリウレタンおよびポリエステル；エチレン-プロピレンコポリマーおよび非架橋の EPDM のようなオレフィンのエラストマーのポリマーおよびコポリマー；ビニルアセテートおよびその部分水素添加誘導体のエラストマーのコポリマーを挙げることができる。ここで使用するエラストマーの用語にはコアシェルマイクロゲルおよびマイクロゲルの混合物を含み、また Fryd 氏他の米国特許第 4, 956, 252 号および同第 5, 075, 192 号で開示されたような、予備成形されたマクロ分子ポリマーも含まれ、この特許の記述を参照することにより明細書中に組入れる。

多くの場合に、多層構造体のいずれかの層、好ましくは頂層の処方に熱可塑性エラストマーを使用するのが望ましい。熱可塑性のエラストマーの層が機械的に単独で強化されるとき、これは熱可塑性を保つ。しかしながら、熱可塑性のエラストマーの層が光化学的または熱化学的に、単独でまたは他の種類の強化手段との組合わせで強化されるとき、この層は弾性のままではあるが、このような強化後はもはや熱可塑性ではない。

エラストマー層の機械的強化は、熱可塑性、非熱可塑性を問わずどちらも強化剤と呼ばれている材料を混入することにより行うことができる。このような材料は引張り強さ、剛性、耐引き裂き性、および耐摩耗性のようなエラストマー材料の機械的特性を強化する。

本発明のエレメントと方法において機械的強化剤とし

てみなされるためには、添加物は他の機械的特性に及ぼす効果とは無関係に、エラストマー材料をフレキシグラフ印刷板を作るためレーザー彫刻できるように変えねばならない。強化剤として用いることのできる添加物は、エラストマー材料の組成との関連で変化することが理解されよう。そこで、あるエラストマーで強化剤となるものも、別のエラストマー中では強化剤として機能しないこともあるのである。

強化剤は一般に粒状の物質であるが、すべてのものが強化剤として有効ではない。適当な強化剤の選択はエラストマー材料に関連している。かかる強化剤の例にはこれらに限定はされるものではないが、微粒子状のカーボンブラック、シリカ、 $\text{TiO}_2$ 、炭酸カルシウムおよびケイ酸カルシウム、硫酸バリウム、グラファイト、マイカ、アルミニウムおよびアルミナなどが含まれる。

強化剤の量の増加は、ある特定組成物についての最適量である極大値に達するまでは、レーザー彫刻性と機械的特性の付随的な改善を生じる。この点を過ぎると、エラストマーの材料の特定が損われる。

強化剤の効率はまた粒子サイズと材料の凝集化またはチェーン形成に対する傾向などにも関連する。一般的に、引張り強さ、摩耗および引き裂き耐性、硬さおよび強度などは粒子サイズの減少とともに増加する。強化剤としてカーボンブラックを用いたとき、粒子サイズは普通直径で200~500Åである。他の強化剤については、直径で数マイクロメートルまでの粒子サイズのものをを用いることができる。凝集体またはチェーンを形成する傾向のある強化剤は、エラストマー中に分散させるのがさらに困難であり、剛性と硬度はより高いが引き裂き強さと靱性の低い材料を生じる。

光化学的な強化はエラストマー層中に光硬化性材料を添加し、活性光線に層を露光することにより行われる。光硬化性材料は良く知られており、光架橋性または光重合性の各系、またはこれらの組み合わせが含まれる。光架橋は、一般的には予備成形ポリマーが架橋して実質的に不溶性の架橋したポリマーネットワークを形成することにより起きるのである。これは懸垂した反応基がポリマー鎖に直接に結合する二量化によってか、または別の多官能性光活性架橋剤とポリマーとの反応のいずれかによって起こる。光重合は一般に比較的低分子量のモノマーまたはオリゴマーが光開始されたカチオン重合またはフリーラジカル重合して実質的に不溶性のポリマーを形成するときには起きるのである。ある系では光架橋と光重合の両方が起きることがある。

エラストマーに混入することのできる光硬化性材料は、一般的に光開始剤または光開始剤系（以下「光開始剤系」とする）と（i）重合することのできる低分子量のモノマーまたはオリゴマー、（ii）互いに反応することのできるエラストマーに懸垂している反応基、または（iii）エラストマーに懸垂している反応基とこの基と

反応することのできる架橋剤の1種とから構成される。

光開始剤系は活性光により照射すると、フリーラジカルまたはカチオン架橋または重合反応を開始させる物質を形成するようなものである。活性光はUV光、可視光、電子ビーム、およびX線を含む高エネルギーの放射線を意味するが、これに限られるものではない。今日用いられている、フリーラジカル反応のための大部分の光開始剤系は2つのメカニズム：光分裂化と光開始脱水素化のうちの1つに基づいている。最初のタイプの光開始剤系の適当なものには過酸化ベンゾイルのような過酸化物質；2,2'-アゾビス（ブチロニトリル）のようなアゾ化合物；ベンゾインおよびベンゾインメチルエーテルのようなベンゾイン誘導体；2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンのようなアセトフェノンの誘導体；ベンゾインのケトオキシムエステル；トリアジン；およびイミダゾールなどが含まれる。第2のタイプの光開始剤系の適当なものにはアンスラキノンと水素供与体；ベンゾフェノンと第3アミン；ミヒラーケトン単独およびベンゾフェノンと一緒にのもの；チオキサントン；および3-ケトクマリンなどが含まれる。

カチオン架橋または重合反応に適した光開始剤系は、照射の際にエチレンオキシドまたはエポキシ誘導体の重合を開始することのできる、ルイス酸またはプロトンブレンステッド酸を生成するものである。このタイプの大部分の光開始剤系はジアソニウム、ヨードニウムおよびスルホニウム塩のようなオニウム塩である。

前述の光開始剤系とともに増感剤を含有させることもできる。一般的に、増感剤は反応開始成分とは異なる波長の光を吸収し、そして吸収したエネルギーをその成分に伝達しうるような物質である。そこで、活性化放射線の波長を調整することができる。

前記のように、エラストマーはフリーラジカル誘起反応またはカチオン重合反応をすることのできる懸垂基をもつことができる。フリーラジカル誘起の架橋反応をすることのできる懸垂基は、一般的にはモノーおよびポリの不飽和アルキル基；アクリル酸およびメタクリル酸およびエステル類などのように、エチレン系の不飽和位置を有するものである。場合により、懸垂架橋基は、シナモイルまたはN-アルキルスチルバゾリウム基のように、それ自体で感光性となることができる。カチオン架橋反応をすることのできる懸垂基には、置換または未置換のエポキシドおよびアジリジン基が含まれる。

フリーラジカル重合をするモノマーは代表的にはエチレン系不飽和化合物である。この例にはアルコールのアクリレートおよびメタクリレートエステルおよびそれらの低分子オリゴマーが含まれる。フリーラジカル誘起付加反応をすることのできる、2個またはそれ以上の不飽和位置を持つ適当なモノマーとオリゴマーの例にはトリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、1,6-ヘキサジオール、およびペンタンエリスリトールの

10

20

30

40

50



ようなポリオールのポリアクリレートおよびポリメタクリレートエステル、およびそれらの抵抗分子量オリゴマーが含まれる。各ヒドロキシル基がいくつかのエチレンオキシドの分子と反応している、エトキシ化トリメチロールプロパンのエステルは、ビスフェノールAジグリシジルエーテルから導かれたモノマーおよびウレタンから導かれたモノマーと同様にまた用いられている。カチオン重合をするモノマーにはモノーおよびポリ官能性のエポキシドおよびアジリジンが含まれる。ある場合にはバインダー中に、たとえば残留不飽和基またはエポキシド基のような残留反応個所があると、架橋剤はまたこのバインダーと反応することもできる。

もし頂層が非常に薄く、そして中間層がモノマーまたはオリゴマーによる光硬化で強化されている時は、頂層はモノマー、反応基、または光開始剤系などを処方化することなしに光硬化することができる。これは少なくとも1種のエラストマーからなる頂層を、中間層にそれが光硬化をされる前に、おだやかな熱および/または圧力により付与することにより達成される。頂層はこの工程中に、層(b)から層(c)、この頂層に移動性のモノマーまたはオリゴマーが移動することにより感光性となる。中間層が活性光の露光により光硬化される時、頂層も光硬化される。当業者にはすべてではないが大部分のモノマーとオリゴマーとが、前述の移動をするのに十分な移動性を有していることが知られている。そこで、頂層と中間層を処方するときこのファクターを考慮すべきである。一般に、約5ミル(0.013cm)またはこれ以下の厚さを有するトップ層はこのような方法で硬化することにより強化することができる。

光架橋および光硬化系の例はいくつかの文献中で詳細に論じられている、たとえばA. Reiser氏著のPhotoreactive Polymers (1989年)、J. Kosar氏著のLight-Sensitive Systems (1965年)、Chen氏他の米国特許4, 323, 637号、Gruetzmacher氏他の同特許4, 427, 759号およびFeinberg氏他の同特許4, 894, 315号などで、これらの開示を参照することにより明細書中に組み入れる。

熱化学強化は、熱に当てたときに硬化反応をするような物質をエラストマーに混入することにより行われる。熱化学的に硬化可能な材料の1つの種類は前述の光化学的に硬化可能な材料と類似のものであり、熱開始剤系およびフリーラジカル付加反応をすることのできるモノマーまたはオリゴマーから構成されている。この熱開始剤系は、過酸化ベンゾイルのような、有機過酸化物またはヒドロ過酸化物を一般に使用する。適当なモノマーとオリゴマーには、光硬化性系との関係で前述したモノ官能性およびポリ官能性化合物が含まれる。厳密に言って、これらモノマーの多くは熱開始剤系が存在しなくても、加熱したときに重合および架橋反応をする。しかしながら、このような反応は制御しにくく、一般に熱開始剤系を含有させるのが好ましい。

もし頂層が非常に薄く、そして中間層がモノマーまたはオリゴマーによる熱硬化で強化されるとき、頂層はモノマー、反応基または熱開始剤系などを処方しなくとも熱硬化することができる。これは少なくとも1種のエラストマーからなる頂層を、中間層にそれが熱硬化される前に、おだやかな熱および/または圧力により付与することにより達成される。頂層はこの工程中に移動性のモノマーまたはオリゴマーの移動により硬化性となり、またこのようなモノマーまたはオリゴマーの移動性は光化学的強化に関して前述したように考えるべきである。中間層が加熱されて熱化学的な強化が生じたとき、頂層もまた強化される。一般的に、約5ミル(0.013cm)またはこれ以下の厚さをもつ頂層は、このように硬化することにより強化することができる。

熱化学的に硬化性の材料の第2の種類としては、場合によりルイス酸または塩基のような触媒をもつ熱硬化性樹脂からなるものである。さらに、加熱工程はエラストマーに不都合な影響を与えない温度で行わねばならない。使用することのできる熱硬化性樹脂の種類にはノボラックおよびレゾールのようなフェノール-ホルムアルデヒド樹脂; ユリア-ホルムアルデヒドおよびメラミン-ホルムアルデヒド樹脂; 飽和および不飽和ポリエステル樹脂; エポキシ樹脂; ウレタン樹脂; およびアルキド樹脂などが含まれる。このような樹脂およびこれに適当な触媒は従来から良く知られている。

熱化学的に硬化性の材料の第3の種類において、エラストマーは加熱したときに(i) 架橋ネットワークを作るよう互いに反応するか、または(ii) 架橋剤と反応する反応性の懸垂基を有している。(i) および(ii) の両タイプの場合により触媒を含むことができる。エラストマーの懸垂しているものと別の架橋剤中にあるものの両方で、使用することのできる反応基のタイプの例には、反応してアミド結合を形成するアミノ基と酸または酸水物基; 反応してエステル結合を形成するアルコールと酸または酸水物基; 反応してウレタン結合を形成するイソシアネートとアルコール基; 反応してイミド結合を形成するアミノ基とジ無水物基; 酸とエポキシまたはアジリジン基; などが含まれる。ここで説明したように、熱化学的強化には硫黄、硫黄含有成分または過酸化物のような架橋剤の使用は含まれない。しかしながら、過酸化物は前記のように光-または熱開始剤としては使用できることが了解されよう。

頂層は以下でさらに詳述するレーザー光吸収成分の1種またはそれ以上を含むことができる。この他の含有させることのできる添加物は可塑剤、抗酸化剤、接着促進剤、レオロジー変性剤、耐オゾン剤、染料および着色材、および非強化性の充填剤などである。

所要の耐久性と印刷適性とを与えるために、頂層は一般的に中間層よりも硬質である。この硬さは各種の方法で達成することができる。たとえば、強化剤またはその



他の充填材の分量を増加することができるしまたはより硬いエラストマーを選ぶことができる。これに加えて、エラストマーに追加的なポリマー材料を添加することにより硬さを得ることができる。この追加のポリマー材料はエラストマーよりも硬いので、エラストマーかまたは非エラストマーでよい。すなわち、エラストマーと追加のポリマーとからなる層は、エラストマー単独で構成される層よりも高いショアA硬度を有している。追加のポリマーとして用いることのできる材料は層中のエラストマーの性質に関係する。追加的ポリマーとして効果的に用いることのできるいくつかのポリマーにはアクリロニトリル／ブタジエンコポリマー；アクリロニトリル／ブタジエン／スチレンコポリマー；メチルメタクリレート（またはメチルアクリレート）／アクリロニトリル／ブタジエン／スチレンコポリマー；ブタジエンをイソプレンで置き代えた前記各タイプのコポリマー；カルボキシル化アクリロニトリルポリマー；イソプレンまたはブタジエンとスチレンとのコポリマー；およびアクリレートおよびメタクリレートポリマーおよびコポリマーなどが含まれるがこれらに限定されるものではない。そのうえ、1種以上のこれらポリマー材料の混合物を添加することもできる。

ある場合には、頂層中の追加のポリマーはこの層のエラストマーと非相溶性のものを使用するのが好ましい。「非相溶性」とは、エラストマーと追加的ポリマーの混合物またはブレンドが単一の均質な相を形成せずに、むしろ追加的ポリマーがエラストマー内部でばらばらな境界または独立した状態で存在することを意味している。これはエラストマーと追加のポリマーとの間の溶解性の差、調製方法、混合条件、などの真の化学的非相溶性に帰すことができる。ある場合には、追加的ポリマーの小さな粒子が頂層の表面上に突出してマット効果を表わすことがある。これはレーザー彫刻フレキシソグラフ印刷板に改善された印刷特性を与えることになる。

追加的ポリマー材料は一般に頂層の全重量を基準に0～約65重量%含有する。エラストマー追加的ポリマーの重量比は一般に20:1～1:2の範囲である。

頂層の好ましい組成物は光化学的かまたは熱化学的に強化したエラストマーであり、これは (i) 少なくとも1種のエラストマー、(ii) 少なくとも1種の前記の追加的ポリマー、(iii) エラストマー追加的ポリマーの重量比が20:1～1:2である少なくとも1種のモノマーまたはオリゴマー、および (iv) 光開始剤または熱開始剤系からなる光化学的かまたは熱化学的に開始した反応の生成物である。

頂層に特に好ましい組成物は、スチレンージエーンースチレンブロックコポリマー60～100重量部、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレンコポリマー、メチルメタクリレート／アクリロニトリル／ブタジエン／スチレンコポリマーおよびこれらの混合物よりなる群から選択さ

れる追加的ポリマー20～50重量部、エチレン系不飽和モノマー5～20重量部、光開始剤または熱開始剤系1～10重量部、およびレーザー光吸収成分0.05～30重量部からなるものである。

別の態様において、頂層は少なくとも1種のエラストマーと少なくとも1種の追加的ポリマーとにより処方することができ、もし中間層が少なくとも1種の移動性のモノマーまたはオリゴマーと光開始剤および／または熱開始剤系とを含むよう処方するならば、光化学的および／または熱化学的になお強化される。前に述べたように、頂層は少なくとも1種の移動性のモノマーまたはオリゴマーが、中間層から頂層に移動することにより光硬化性および／または熱硬化性となる。

頂層は約0.1～50ミルまで(0.0025～0.13cm)の厚さ、好ましくは0.5～25ミル(0.013～0.063cm)の厚さ範囲とすることができる。

層(b)、つまり中間層の組成は最終的のフレキシソグラフ印刷板が必要かつ所望の全体的特性をもつよう選択される。すなわち、柔軟性、低いショアA硬さと弾性などを与えるべきである。そのうえ、中間層は前述のように頂層と相溶性でなければならない。

一般的に、中間層は2つの方法の1つで構成することができる。1つの方法はレーザー彫刻され得る強化エラストマー材料の使用を含むものである。このような中間層は比較的薄い頂層とともに一般に用いられ、そしてレーザー彫刻工程の際には頂層とともに彫刻される。第2の構成は、強化されるかまたは強化されないエラストマー材料を使用して、そしてレーザー彫刻することを意図していないものである。この第2のタイプの中間層は比較的厚い頂層とともに用いられ、そしてレーザー彫刻工程で彫刻されないものである。従って、これはクッション層としてさらに機能して、レリーフ像の一部となるのではなく必要な全体的特性を与えるものである。

第1のタイプの中間層、すなわちレーザー彫刻可能な強化したエラストマー層は、一般に機械的、光化学的、熱化学的手段、またはこれらの組合わせで強化したエラストマーから構成されるが、熱化学的手段の強化は硫黄、硫黄含有成分または過酸化物以外の架橋剤の使用で行われるものである。この中間層の強化手段の種類は、頂層の強化と同じであるかまたは異なってもよい。しかしながら、中間層の組成は頂層の組成とは異なるものである。

中間層の処方に適したエラストマーの例には頂層のために前に示したものが含まれる。機械的、光化学的および熱化学的強化の材料も前述の各材料から選択することができる。中間層は1種またはそれ以上のレーザー光吸収成分を含むことができ、また可塑剤、抗酸化剤、接着促進剤、レオロジー改良剤、抗オゾン剤、染料および着色剤、および非強化性の充填材のような他の添加物を含むこともできる。中間層は一般に低いショアA硬さと頂

層よりなる大きな弾性とを有している。

レーザー彫刻可能な中間層の厚さは、全体のエレメントの所要の厚さに関連して一般に20~250ミル (0.051~0.51cm) の範囲である。

第2のタイプの中間層はクッション層で、つまり、エレメントに対して全体的な柔軟性と弾性を与えるものであるが、レーザー彫刻されない。このタイプの中間層に適した材料の例としてはエラストマー材料、架橋ウレタンフォームのようなエラストマーフォーム、および天然および合成のゴムなどが含まれる

この中間クッション層の厚さは、全体のエレメントの所要厚さに関連して一般に20~230ミル (0.051~0.46cm) の範囲である。

本発明の印刷エレメント中には、1つ以上の中間層を存在させることができるのが了解されよう。特定の印刷特性を得るために、異なる処方に基づきかつ異なる硬さをもつ中間層を付加することができる。

ある場合には、エラストマー材料は機械的強化と追加的な光化学的または熱化学的強化とにより、または光化学的強化と熱化学的強化との両方により組み合わせて強化することができる。機械的、光化学的および熱化学的強化の使用が望ましい場合もある。

別の態様では、本発明は多層のレーザー彫刻可能なフレキシグラフ印刷用エレメントに関しており、これは

(a) 可撓性の支持体；

(b) 少なくとも1つのレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマーの中間層；および

(c) 層 (b) の上に存在するレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマーの頂層からなり、ここで層 (c) の組成は層 (b) の組成とは異なり、また層 (b) と層 (c) とは機械的または熱化学的に単独で強化されているか、または機械的と光化学的、機械的と熱化学的、光化学的と熱化学的、または機械的、光化学的と熱化学的手段を組み合わせて強化されているが、但し、熱化学的な強化は硫黄、硫黄含有成分、または過酸化物以外の架橋剤の使用して行われ、さらに層 (b) と層 (c) の強化は同じかまたは異なってもよい。

別の態様では、本発明は多層のレーザー彫刻可能なフレキシグラフ印刷用エレメントに関しており、これは

(a) 可撓性の支持体；

(b) エラストマーの中間層；および

(c) 層 (b) の上に存在するレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマーの頂層からなり、ここでこの頂層は機械的または熱化学的に単独で強化されているか、または機械的と光化学的、機械的と熱化学的、光化学的と熱化学的、または機械的、光化学的と熱化学的を組み合わせて強化されているが、但し熱化学的な強化は硫黄、硫黄含有成分、または過酸化物以外の架橋剤を使用することにより行われる。

なお別の態様では、本発明は多層のレーザー彫刻可能

なフレキシグラフ印刷用エレメントに関しており、これは

(a) 可撓性の支持体；

(b) 少なくとも1つのレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマーの中間層；および

(c) 層 (b) の上に存在するレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマーの頂層からなり、ここで層 (c) の組成は層 (b) の組成とは異なり、また層 (b) と層 (c) とは少なくとも1種の熱可塑性エラストマーからなり、各層は機械的または熱化学的に単独で強化されているか、または機械的と光化学的、機械的と熱化学的、光化学的と熱化学的、または機械的、光化学的と熱化学的手段を組み合わせて強化されており、さらにここで層 (b) と層 (c) の強化は同じかまたは異なっている。

さらに別の態様では、本発明は多層のレーザー彫刻可能なフレキシグラフ印刷用エレメントに関しており、これは

(a) 可撓性の支持体；

(b) エラストマーの中間層；および

(c) 層 (b) の上に存在するレーザー彫刻可能な、強化されたエラストマーの頂層からなり、ここでこの頂層は少なくとも1種の熱可塑性エラストマーからなり、且つ機械的または熱化学的に単独で強化されているか、または機械的と光化学的、機械的と熱化学的、光化学的と熱化学的、または機械的、光化学的と熱化学的手段を組み合わせて強化されている。

本発明の好ましいエレメントを用いることにより作業性の利点は、熱可塑性のエラストマー材料から処方することができるのでこれらが押し出しとカレンダー処理により均一な厚さのエレメントを効率よく作ることが可能なことである。従って、著るしい原価節減が、面倒な時間のかかる加硫と摩砕を含まない、はるかに単純な製造法により実現できるのである。

多層エレメントにおける中間層が前述のようなクッション層であるとき、レリーフパターンは頂層中のみに形成される、すなわちレーザー彫刻される頂層である。中間層が前述のような強化されたエラストマー層であるとき、レーザーは頂層と中間層の両方を彫刻することができる。

レーザー彫刻はレーザー光の吸収、局所的な加熱と3次元的な材料の除去を含み、極めて複雑な工程である。強化された多層エレメント中に、少なくとも1つの前もって決められたパターンをレーザー彫刻することはまったく複雑なのである。

パターンは1つの像のプリントにすることができる。同じ像を印刷用エレメント上にいゆる「ステップとリビート」法で1回以上彫刻することができる。エレメントまたは2つ以上の異なるパターンで彫刻して、2つ以上の別のかつ異なる像をプリントするかまたは組合わせた

像を生成することができる。パターン自体は、たとえば、コンピューターにより発生されたドットまたはラインワークの形で、図版のスキャンにより得られた形で、もとの図版からとったデジタル化した像の形で、またはこれらの各形を任意に組合わせることができ、これはレーザー彫刻に先立ってコンピューター上で電子的に組合わすことができる。

レーザー彫刻法による利点はデジタルの形で情報を利用する能力である。プリントされる像は、彫刻工程の際にレーザーを変調するのに用いる、デジタル情報に変換することができることである。このデジタル情報は離れた場所から転送することさえできる。修正もデジタル化した像を調整することにより容易にかつ迅速に行うことができる。

本発明のレーザー彫刻工程はマスクまたはステンシルの使用を含んでいない。これはレーザーが焦点の個所またはその近くで彫刻されるサンプルに当たるためである。従って、彫刻される最小の図形もレーザービーム自体により書き込まれるのである。レーザービームと彫刻される材料は相互に一定の動きをし、印刷板の各最小領域（ピクセル、pixel）は個々にレーザーにより照射される。このタイプの系で画像情報は、ステンシルによるよりもむしろコンピューターからデジタルデータとして直接に供給される。

レーザー彫刻のとき考慮されるべきファクターは、エレメント深部へのエネルギーの蓄積、熱の消失、溶融、蒸発、酸化のような熱で誘起される化学的反應、彫刻されるエレメント表面上のガス状生成物の存在、および彫刻されるエレメントからの物質の機械的放出などが含まれるがこれらに限定されるものではない。集光したレーザービームによる金属およびセラミック材料の彫刻に関する研究で、彫刻効率（レーザーの単位エネルギー当たり除去された材料の量）と精度は彫刻される材料の特性とレーザー彫刻をする条件とに強く関連していることが立証された。

エラストマー材料を彫刻するとき、このような材料は金属やセラミック材料と全く異なっているのに同様の複雑性が生じる。

レーザー彫刻可能な材料は、その値以下では材料が除去されることのないある種の強度しきい値を普通示すものである。このしきい値以下で、材料中に入ったレーザーエネルギーは材料の蒸発温度に到達する前に消費されるものと思われる。このしきい値は金属やセラミック材料ではまったく高いものである。しかしながら、エラストマー材料についてこれはまったく低いものである。このしきい値以上で、入射エネルギーの割合は熱的消費のようなエネルギー損失メカニズムに抗して十分に競合できる。照射された領域ではないがその近くで消費エネルギーは材料を蒸発させるのに充分であり、そこで彫刻される図形はさらに広くそしてさらに深くなる。この効果

は低い融点をもつ材料によりさらに著しくなる。

さらに高い強度でレーザー彫刻をすると、材料はイオン化され、これはレーザー彫刻に必要なしきい値を十分に超えて励起されたことを意味している。これに加えて、かなりの量のガス状生成物が表面上に速やかに発生し、これは放射線が材料の表面に到達するのを妨げることができる。このような高吸収性の「曇り」あるいはイオン化粒子のプラズマさえ形成することのできる物質の例には蒸気、灰、イオンなどが含まれる。

考慮しなければならない基本的な要因の1つはレーザーの選定である。赤外光放射固体レーザーまたは二酸化炭素レーザーのような、ある種のレーザーは連続波（CW）およびパルスモードで作動する。別のタイプのレーザーはエキシマーレーザーで、これはスペクトルの紫外光部分（ほぼ200～300nm）に高い平均ピーク出力（100～150メガワット）のパルス（10～15ナノ秒）を生成し、パルスモードでのみ作動することができる。エキシマーレーザーによるポリマー材料の融除は、たとえば、マイクロエレクトロニクス用のパターン化したレリーフ図形を生成するために普通用いられる。この場合、エキシマービームは比較的大きく、そして像を担持するステンシルまたはマスクを通過させられる。エキシマーは単一のスポット状に集光することができる。しかしながら、エキシマーレーザーの最大の変調速度はわずか数kHzの程度である。これは各ピクセルを彫刻できる速さを制限し、印刷板全体に長いアクセス時間を招くことになる。このアクセス時間の制限はエキシマーをこの応用に利用することを不適切なものとしている。使用することのできるさらに別のレーザーは半導体ダイオードレーザーであり、これはCWまたはパルスモードのいずれでも作動させることができる。このようなレーザーは前記レーザーと比べて著しく低い出力を有している。しかしながら、ここで述べられるレーザー彫刻可能なフレキシグラフィックエレメントは彫刻するのに低いしきい値をもつため、このようなダイオードレーザーですら使用することができる。今日において、フレキシグラフィック印刷用エレメントを彫刻するために、産業上の意味をもつレーザーはCO<sub>2</sub>レーザーと赤外光放射固体レーザー、たとえばNd:YAGレーザーである。

著しい相違がCWモードとパルスモードで彫刻したものの間に認められた。その1つは熱の消費によるものである。CWモードでの彫刻のとき、材料は熱の消費の時間的および空間的な範囲で「熱的歴史」をもち、彫刻効果は累積的なものである。これに反して、パルスモードでの熱の消費はパルス間の時間の間隔によって最少熱的の歴史になるのである。

その結果、低いまたは中くらいの放射線強度において、パルス彫刻は非効率であるかも知れない。エネルギーは材料を加熱して溶融するかも知れないが、これを蒸発させるか、さもないとこれを物理的に離脱させないで

失われてしまう。一方、低いかまたは中くらいの強度でのCW照射は、ビームがその領域の付近を走査する間に所定領域内に蓄積される。従って、低い強度においてCWは好ましい方法である。パルスモードは高強度において好ましいモードであり、もし放射線吸収性物質の雲が生成したならば、パルス間の間隔時間中にこれが消失するための時間となるであろうし、従って固体表面に放射線がさらに効率的に到達できるようになるであろう。

当該技術分野では、パルスくり返しの期間が熱の消失時間またはプラズマが消失する時間に接近すると、材料はその時間にわたって入射するエネルギーを集積し、そしてこのパルス彫刻モードはCWモードと区別し得ないものとなることを理解するであろう。

非金属の彫刻は、集光された光ビームのエネルギーがそのホスト材料により吸収される熱的に誘起される1つの方法である。レーザービームは光の形でエネルギーを示すものであるから、レーザー彫刻をされる材料はこの光エネルギーを吸収メカニズムを通じて熱的エネルギーに変換する能力をもつことが重要である。

二酸化炭素レーザーはほぼ10マイクロメートルの波長付近で作動し、これに反してNd:YAGレーザーのような、赤外光放出固体レーザーはほぼ1マイクロメートルの波長付近で作動する。

一般に、エラストマー自体は10マイクロメートル付近の放射線を吸収することができ、したがって二酸化炭素レーザーによって彫刻するために、追加的なレーザー光吸収成分を必要とはしない。しかしながら、このようなレーザー光吸収成分を使用するのが望ましいこともある。

これに反して、エラストマーは一般に1マイクロメートル付近の放射線を吸収することができず、従ってこの波長で彫刻するためには、近赤外光放出固体レーザーにより発生する光エネルギーを吸収できる少なくとも1種の成分、すなわちレーザー光吸収成分を普通必要とする。

材料の吸収性は多くの効果をもっており、その1つは放射線の侵入する深さ、すなわちエネルギーが蓄積される深さに影響を与え、彫刻結果に及ぼす効果である。多量の放射線が表面下に入ったとき、蒸発した材料は効果的に捕捉されそして物理的に離脱しない。表面下で吸収されたエネルギーは、材料の全体に熱的にかまたは機械的のいずれかで消費される。機械的とは、表面付近の材料の急激な膨張で全体を通してまた表面での歪みを招くことを意味している。得られる印刷板の画質とプリント特性とが損なわれる。同様に、高強度のレーザーもまた表面下の空所にエネルギーを蓄積しこのような問題を生じる。

1つの可能性は、レリーフがバルク全体の急激な励起と、この後のつづく、バルクからの材料の排除によって達成されず、むしろ、これは放射線が表面で吸収され、

表面の材料が溶融し、蒸発し、および/または酸化することにより物理的に分離される、より「定常な状態」の方法によりもたらされるものと思われる。溶融した材料の新しいくぼんだ表面が出現し、これは放射線を吸収しそして放出される。このように、吸収性はこのくぼんだ「皮の深さ」の厚さならびに、この「皮」の下およびバルク中の熱的励起の空間の程度にも影響をもつ。

近赤外の赤色光放出固体レーザーのための材料の吸収性を増大させるのに適当な、レーザー光吸収成分の例には赤外吸収性色素と顔料が含まれる。これらの各成分は単独でかまたは他の放射線吸収性成分、および/または以下で述べる目的を達成するのに関連する他の成分と組合わせて用いることができる。単独または組合わせて用いることのできる適当な色素にはポリ(置換)フタロシアニン化合物および金属含有フタロシアニン化合物: シアニン色素; スクアリリウム色素; カルコゲノビリロアリリデン色素; クロコニウム色素; 金属チオレート色素; ビス(カルコゲノビリロ)ポリメチン色素; オキシインドリジン色素; ビス(アミノアリアル)ポリメチン色素; メロシアニン色素; およびキノイド色素などが含まれる。アルミニウム、銅または亜鉛のような金属の微粒子も、単独かまたはその他の放射線吸収成分と組合わせて使用することができる。単独または組合わせて用いることのできる適当な顔料にはカーボンブラック、グラファイト、銅クロマイト、酸化クロム、コバルトクロムアルミネート、およびその他暗色の無機顔料が含まれる。好ましい顔料はカーボンブラックである。

ある種のレーザー光吸収成分は、また機械的に強化されるエラストマー層で強化剤として作用する。カーボンブラックはこの2重作用に際してとくに好ましいものである。これに加えて、カーボンブラック、暗色の無機顔料および微砕金属粒子のようなある種のレーザー光吸収成分は、熱容量、熱拡散および材料のその他の特性に影響する熱成分としての役と、彫刻効率、レリーフの深さ、および画質などに著るしい影響を与える。

すべてのレーザー(二酸化炭素、近赤外放出固体、ダイオード型とエキシマー型)用に好ましいレーザー光吸収成分はカーボンブラックである。

そこで、もしレーザー光吸収成分が必要とされるとき、使用されるかかる成分の量は、これらが彫刻工程と得られる印刷板とに影響をする、各種の方式を考慮して決めねばならないことは当業者には明らかであろう。

印刷用エレメントのためのベースまたは支持体は可撓性であり、かつ中間層に良好な接着性を有していなければならない。その上、ベースまたは支持体はエレメントに寸法安定性を付与しなければならない。

適当なベースまたは支持体材料には、金属、たとえばスチールおよびアルミニウムの板、シートおよびホイール、および各種のフィルム形成性合成樹脂または付加ポリマーのような高分子ポリマーからなるフィルムまたは

10

20

30

40

50

板、特にビニルクロライド、ビニルアセテート、スチレン、イソブチレンおよびアクリロニトリルとビニリデンクロライドとのコポリマー；ポリエステルたとえばポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミドたとえばポリヘキサメチレンセバシニアミドのような線状縮合ポリマー；ポリイミド、たとえば本出願人の米国特許第3, 179, 634号で開示されたようなフィルムおよびポリエステルアミドなどが含まれる。非強化性の充填材または強化剤を、合成樹脂またはポリマーベース中に存在させることができ、たとえば各種の繊維質のもの（合成または天然の）で綿、セルロースアセテート、ビスコースレーヨン、紙などのセルロース系の繊維；ガラスウール；ナイロンおよびポリエチレンテレフタレートのようなものである。これらの強化性ベースはラミネートした形で使用することができる。これに加えて、ベースは接着性を改善するため下引きかまたは表面処理することができる。

ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、フッ素化ポリマー、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはその他の剥離可能な材料の薄いフィルムのような透明カバーシートを、汚れと損傷を防ぐために頂層の表面に用いることができ、レーザー彫刻の前にとり除く。カバーシートはまたリリース層で下引きすることもできる。これに加えて、カバーシートはパターンを有することができる、このパターンは頂層の表面に付与される。

ここで述べた多層のレーザー彫刻可能なフレキシグラフィ印刷用エレメントは、レーザー彫刻の前か後のいずれかに表面の粘着性をとり除く処理を場合により行なうことができる。スチレンジエンブロックコポリマーの表面の粘着性を除去するために用いられている適当な処理には、Gruetzmacher氏他の米国特許第4, 400, 549号とFickes氏他の同第4, 400, 460号で開示されているようなブロム水または塩素水による処理、Gibson氏の同第4, 806, 506号と欧州特許EP-0 17 927号で開示されているような光仕上げ、すなわち300nmより長くない波長をもつ放射線源への露光などが含まれ、これらの記述を参照することにより明細書中に組入れる。このような表面処理は層全体の光化学的または熱化学的な強化を構成しないことは当業者には明らかであろう。

その上、これらのエレメントは活性光線への全面露光、加熱またはこれらの組み合わせのような、レーザー彫刻の後処理に付すことができる。活性光線への露光および／または加熱は、一般に化学的硬化工程を完了するため意図されたものである。これは特にレーザー彫刻により製作された床と壁の表面がこれに当たるものである。光化学的に強化をされた印刷板に対しレーザー彫刻の後処理を含めることは特に有効である。

本発明の多層のレーザー彫刻可能なフレキシグラフィ用エレメントの各層は、従来からよく知られている各種の

技術を用いて調製することができる。前に記載したように、本発明の多層エレメントは単一の中間層をもつこともまたは1つ以上の中間層をもつこともできる。「中間層」に言及する場合、単一の層と複数の層との両方を包含するものである。使用することのできる1つの方法は層の各成分を押出し機中、特に2軸スクリー押出し機中で混合し、ついでこの混合物を支持体上に押し出す。均一な厚さを達成するため、押出し工程はカレンダー処理工程と都合よく組合わせることができ、ここで熱い混合物を2つの平らなシートの間でまたは1つの平らなシートとリリースロールの間でカレンダーがけされる。中間層の場合、これは最終的な支持体上に直性押出し／カレンダーがけすることができる。頂層はカバーシート上に直性押出し／カレンダーがけすることができる。この他に、いずれかの層を一時的な支持体上に押し出し／カレンダーがけし、その後適切な材料に積層することもできる。熱化学的な硬化反応により強化される層の場合、この押出しとカレンダー処理工程の温度は、硬化反応を開始するのに必要な温度より十分に低いものでなければならないことが理解されよう。

各層はまた適当な混合装置、たとえばバンバリー混合機械中で各成分を配合し、ついで適当な型で所望の形に材料をプレスして調製することもできる。中間層は一般に支持体と第2の一時的支持体間でプレスされ；頂層はカバーシートと第2の一時的支持体間でプレスされる。このほか、いずれかの層を2つの一時的支持体間でプレスし、ついで最終的な所望材料上に積層することにより調製することができる。成形工程は圧力および／または熱を含んでいる。以前のプロセスのように、熱化学的硬化反応により強化される層に対してこの成形工程の温度は、熱化学的硬化反応を開始するのに必要な温度より十分に低くなければならないことが理解されよう。

別の方法は、層の各成分を適当な溶剤に溶解および／または分散し、そしてこの混合物を支持体（中間層のとき）、カバーシート（頂層のとき）または一時的な支持体上に塗布する。材料は単層として塗布するかまたは同じ組成をもつ複数層として塗布することができる。また中間層の単一または多層塗布および／または頂層の単一または多層塗布に際してスプレーすることもできる。塗布またはスプレーのための溶剤の選定は層の実際の組成に関連することが理解されよう。溶剤塗布またはスプレーは熱化学的に硬化される層には好ましいものである。

前述のように、中間層は機械的強化、光化学的強化、熱化学的強化、またはこれらの組み合わせを用いることができ、またこれはレーザー彫刻をされないクッション層であってもよい。頂層は機械的強化、光化学的強化、熱化学的強化、またはこれらの組み合わせを用いることができる。中間層の任意のタイプのもを頂層の任意のタイプのもものと一緒を用いることができ、最終的印刷用エレメントのための各種の特性と異なる調製法を必要とする

多数の組合わせになる。

各層は前述の方法のいずれかにより別々に調製しついで互いに積層することができる。ある場合には層の一方または両方は充分な粘着性をもち、そのため各種は互いにかたく接着している。別な場合には適切な接着を得るために薄い接着性層を追加することが必要である。2つの層は多層エレメントの調製および印刷工程を通してしっかりと結合した状態であるべきである。一般に、少なくとも2pli (0.35N/mm) の接着性で充分である。もし各層が光化学的および/または熱化学的硬化の前に積層するときは、接着性層が必要かどうかを決める際に硬化工程後の接着を考慮しなければならないことを注意すべきである。エラストマー材料用の接着剤は従来からよく知られている。各種の適当な接着性の例はI. Skeist氏編の Handbook of Adhesives, 第2版 (1977) で知ることができる。

各層は最終的支持体または一時的支持体上に、押出し/カレンダーがけ、成形、塗布またはスプレーの各工程、またはこれらの組合わせで順次に調製することができる。前述のように、各層間に接着剤を追加する必要があることもある。

各層エレメントを作るのに好ましい方法には溶剤塗布と押出し/カレンダーがけの両方が含まれる。頂層はカバーシートの上にまず溶剤塗布される。ついで中間層を、この頂層が塗布されたカバーシートと支持体との間に、頂層が中間層に隣接するように押出しそしてカレンダーがけする。

別の方法は前述の各方法のいずれかで支持体上に中間層を形成し、ついでこれを円筒形状のものの廻りに巻き付け、そして両端を溶融して継ぎ目のない連続的な中間層を形成する。ついでこの連続的な中間層面に頂層の溶剤塗布でスプレーし、継ぎ目のない連続的な多層プリント用エレメントを形成する。

頂層が機械的に強化されそして中間層が機械的に強化されるかまたはクッション層のいずれかであるエレメントは各層が組合わされた後はレーザー彫刻のため完成しかつ準備できたことになる。場合により、エレメントは前述のようにレーザー彫刻の前に脱粘着化することができる。

少なくとも1つの層が光化学的に強化されたエレメントについて、その層は他の層と組合わされる前かまたは後のいずれかでしかもレーザー彫刻に先立って、深さ方向に光硬化させるため活性光線に全面的な露光をしなければならない。全面露光はエラストマー層の光化学的強化をするのに重要である。放射線源は放出する波長が光開始剤系の感光範囲と一致するように選択しなければならない。光開始剤系は代表的には紫外光に対して感光性である。そこで光源は効果的な量のこの放射線、好ましくは約250~500nmの波長範囲を有する光を与えるべきである。太陽光の他の適当な高エネルギー光源にはカーボ

ンアーク、水銀蒸気アーク、ケイ光燈、電子フラッシュ装置、電子ビーム装置および写真光源燈などが含まれる。水銀蒸気燈、UVケイ光管および太陽燈などが適している。レーザーは強度が光硬化を開始するだけに充分でかつ材料を融除しないならば使用することができる。露光時間は光源の強度とスペクトルエネルギー分布、感光性材料からその距離、および感光性組成物の性質と量などに関連して変化する。頂層だけが光硬化性であるとき、露光工程は各層を組合わされた後で行うのが好都合である。もし中間層が光硬化性であるならば、この層の露光工程は各層を組合わせる前かまたは組合わせた後に行うことができるが組合わせた後のほうが好ましい。各層が組合わされた後の中間層の露光は、頂層を通してか、または支持体が活性光に対し透明ならば、支持体を通してかまたは同時に両方を通して行うことができる。除去可能なカバーシートはこの露光工程の間存在させることができるが、これは露光後そしてレーザー彫刻の前にとり除かれるものである。

少なくとも1つの層が熱化学的に強化されるエレメントの場合、この層はこの層と組合わす前かまたは後のいずれかで、しかもレーザー彫刻の前に熱化学的に強化するために加熱すべきである。もし1つの層が熱化学的に強化されそして1つの層が光化学的に強化されるものであるならば、他の方式も用いることができるが、まず光硬化するために活性線に露光し、ついで熱硬化するため加熱する層を組合わすのが一般に有利である。加熱工程の温度はエラストマー材料を熱化学的に強化するのに充分とすべきで、熱開始剤および/またはエラストマー材料中の反応基の性質に関係する。前述のように、この温度は熱化学的に硬化される層中のエラストマー材料、または層が組合わされているならば他の層中の各材料を劣化することなく、熱化学的硬化をするのに適切なものでなければならない。加熱は普通の加熱手段、たとえばオーブン、マイクロウェーブ、またはIRランプなどのいずれかをを用いて行うことができる。加熱時間は温度および熱感受性成分の性質と量などに関連して変化する。除去可能なカバーシートを、加熱後でかつレーザー彫刻前にも除去可能であるならば、加熱工程の間存在させることができる。

光化学的強化と熱化学的強化の両方が用いられるエレメントの場合、エレメントは強化をするため活性光への露光と加熱の両方が行われる。露光と加熱の工程は、両方同時を含めてどのような順序でも行うことができる。

ある場合には同じ組成を有する複数の薄い層を付与することにより、エレメント中に個々の複数層を作るのが好ましいこともある。これは層が光化学的に強化されるものについて特に有効である。材料の薄い各層を付与した後、この薄い層の光化学的硬化をするため活性光線に露光することができる。活性光線に対して高い光学濃度をもつレーザー光吸収成分および/または機械的強化



剤、または抑制剤として作用するたとえばカーボンブラックなどが層に存在するとき、これは全体を通じて光硬化をさせるために好ましいものである。光硬化されていない材料に固有な粘着性は、一般にこの薄い各層のすべてが互いにしっかりと付着した状態にする。

頂層はレーザー彫刻したフレキシグラフ印刷板に所望ならば、無光沢の面となるようさらに処理することができる。無光沢面は従来から知られた各種の方法、たとえばパターン付けたカバーシートの積層、エンボッシング、薬剤またはレーザーによる表面エッチング、層に細かな粒子を添加し表面上に突出させる、などにより作ることができる。

#### 実 施 例

##### 略称の解説

HMDA	1,6-ヘキサンジオールジアクリレート
MABS	メチルメタクリレート／アクリロニトリル／ブタジエン／スチレンのテトラポリマー；ゼネラルエレクトリック社製のBlendex <sup>®</sup> 491
BHT	ブチル化ヒドロキシトルエン
EPD	エチル-p-ジメチルアミノベンゾエート
開始剤-I	2-フェニル-2,2-ジメトキシアセトフェノン
開始剤-II	2-イソプロピルチオキサントン
ニッソーオイル	液状1,2-ポリブタジエン；ニッポンソーダ社製のニッソーBP-1000
ポリオイル	液状1,4-ポリブタジエン、Mw=3000；ヌオデックス社製のポリオイル110/130

#### パルスモードでのレーザー彫刻

試料は、スペクトラフィジックスTCR-11パルス化Nd:YAGレーザー（スペクトラフィジックス社製）とコンピュータ制御のX-Z移動ステージ（ダエダル社製）とで構成されているテスト装置上でパルスモードで彫刻した。レーザーは繰り返し速度10Hzで、パルス期間約200マイクロ秒の長パルスモードで作動させた。レー

\* ザービームを焦点距離40mmのレンズで集光し、移動ステージ上に保持した試料を真空中で照射した。ステージのX方向速度は、100ミリ秒のレーザー繰り返し期間内の移動が、以下に示したようにそれぞれのレーザーパルス間に適当な距離を与えるように選定した。引き続く水平（X方向）線の間に、レーザーはシャッターで閉じられ移動ステージは所定の距離に移動（Z方向に）される。これによりレリーフの深さをもつ二次元のパターンが得られる。

10 テスト条件は以下のとおりである：

#### テストパターン1

レーザーパルスエネルギー	5mJ
X方向間隔	33μm
Z方向間隔	350μm

#### テストパターン2

レーザーパルスエネルギー	5mJ
X方向間隔	33μm
Z方向間隔	50μm

20 テストパターン1では試料中に平行なチャンネルの形成を生じた。ついでこれをデクタク（Dektak）3030プロフィロメーター（ビーコインストルメント社製）を使用し形状とサイズについてプロフィール化した。これらのデータは試料材料の画質能力に関する情報を提供する。

テストパターン2は試料中に直線で囲まれたくぼみの形成を生じた。このくぼみの体積を測定した。この体積と与えられた全レーザーエネルギーとを、以下のように平均彫刻効率を算出するのに使用した：

$$\text{平均彫刻エネルギー} = \frac{\text{くぼみの体積}}{\text{全エネルギー}} \text{ cm}^3/\text{kW-hr}$$

フレキシグラフ印刷板をつくるための連続波モードでのレーザー彫刻

試料材料はCO<sub>2</sub>またはNd:YAGレーザーのいずれかを備えた市販のレーザー彫刻装置で彫刻をした。いずれの場合も試料は回転ドラムの外周にとり付けた。CO<sub>2</sub>レーザー装置の場合、レーザービームはドラムの軸に平行に向けられ、そして移動リードスクリー上にとり付けた屈曲ミラーにより試料面方向に向けられた。Nd:YAGレーザーの場合、屈曲ミラーは固定してドラムがその軸に平行に動かされる。ついでレーザービームはドラム上にとり付けられた試料面上に当たるよう集光される。ドラムが

40 回転しそしてレーザービームに対し移動すると、試料は螺旋状に露光をされる。レーザービームは画像データ、たとえばドット、ラインおよび地模様のあるまたはそれのない文字テキストで変調されて試料材料中にレリーフ彫刻された二次元の像が得られる。

レリーフの深さはプリント層の厚さと底部の厚さとの差として測定される。平均彫刻効率算出される。

シングルモード対マルチモードのレーザービーム

パルス化彫刻テストに用いたNd:YAGレーザーはマルチモードビームとした。CWテストに用いたNd:YAGおよびCO<sub>2</sub>レーザーはマルチまたはシングルモードのいずれ



かで作動させた。これらについて、シングルモードはくぼみ内開口の導入によるかまたはくぼみ後方の反射鏡と出力カプラーの置換のいずれかで達成される。シングルモードでレーザーは多少低い全出力を与える。しかしながら、シングルモードビームはマルチモードビームよりもずっと密に集光することができ、そこで強度（単位面積当りのワット）はこの2つのケースで著しい相違はない。照射された領域内およびその周囲で材料は熔融しそして流れるため、彫刻された図形の形状はシングルまたはマルチモードのいずれについても同ようである。そこで、これらの間のおもな違いは単に集光とそれから熱で影響される領域とかシングルモードで多少小さく、若干改善された画質が得られることである。

#### 印刷

印刷テストは、彫刻をした印刷板をマークアンディ（Mark Andy）プレスシステム830（チェスターフィールド社製）で、フィルムIIIデンスブラックEC8630インク（エンバイロンメンタルインクアンドコーティングズ社製）を、EICアクアフレッシュEC1296でツァーン（Zahn）2号カップを用いて測定した20秒の粘度となるように希釈したものを使用して行った。印刷はハイグロス40 ES S246号紙（ファッソン社製）で行った。すべての試料はオペレーターの判断した最適圧で毎分120フィート（36.6m）の速さで印刷をした。印刷板は印刷されたもっとも細かなリバースラインの幅、ハイライトのドットサイズおよびハーフトーンの階調を測定することにより評価をした。

#### 実施例 1～6

これらの各実施例は、本発明の多層のレーザー彫刻可能なエレメントで、頂層が光化学的および機械的に強化され、そして中間層が機械的に強化されたものである。実施例 1～4

レーザー彫刻可能な、機械的に強化した熱可塑性のエラストマー中間層は、モリヤマバッチミキサー中で10phrのレベルにまでカーボンブラックとともに前混合をしたS-I-S（スチレン-イソプレン-ブロックコポリマー、クラトン®1107、シェルケミカル社製）から調製した。この配合混合物は30mmの似軸スクリュウ押出機中に入れ、ポリエチレンテレフタレート支持体とシリコンリリース層を塗布したポリエチレンテレフタレートの一時的保護用シートとの間に182℃で押出した。支持体と一時的保護用シートの両者は5ミル（0.013cm）の厚みを有している。保護シートを除く層の全体的厚みは104ミル（0.26cm）であった。この中間層はツウィック（Zwick）ジュロメーターを使用して測って32.3のショアA硬さと、ツウィック5109反発弾性テスターで測って42.3%の弾性とを有していた。

感光性頂層用のエラストマーは、モリヤマバッチミキサー中でカーボンブラックとともに熱可塑性のエラストマーバインダーを前混合して調製した。

実施例 1 でエラストマーは10phrのカーボンをもつS-B-S（スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、クラトン®1102、シェルケミカル社製）である。

実施例 2 と 3 でエラストマーは50phrのカーボンをもつS-B-Sである。

実施例 4 でエラストマーは12.5重量%のカーボンをもつエチレン/n-ブチルアクリレート/カーボンモノオキサイドのコポリマー（エルパロイ®HP、イー・アイ・デュボン社製）である。

感光性頂層の組成を以下の第1表中に示した。

第 1 表

成分	実施例			
	1	2	3	4
HMDA	10	10	10	10
MABS	19	28	28	28
エラストマー	38	56	56	56
BHT	1	1	1	1
開始剤-I	5	5	—	5
開始剤-II	—	—	0.5	—
EPD	—	—	4.5	—
ニッソーオイル	20.1	—	—	—
ポリオイル	6.9	—	—	—
最終的C%	3.45	18.7	18.7	6.6

各実施例用の成分はメチレンクロライド中に分散および溶解し、5ミル（0.013cm）の厚みのポリエチレンテレフタレートシート（カバーシート）上にドクターナイフ塗布をした。乾燥後、各感光性層はさわると粘着性であった。

感光性層は約0.9～1.0ミル（0.0023～0.0025cm）の厚みを有していた。

前に調製した熱可塑性エラストマー中間層の各試料から一時的の保護シートを取り去り、そして前記の各感光性の頂層を中間層に対し室温でクロマリン®ラミネーター（イー・アイ・デュボン社製）を使用し、キャリアーとして硬い銅片とともに接触圧力でラミネートした。得られた多層エレメントは以下の各層を順に有している：ポリエステル支持体、熱可塑性エラストマー中間層、感光性頂層、ポリエステルカバーシート。

以上の各多層の感光性エレメントは、レーザー彫刻可能な多層エレメント中の感光性頂層を光化学的に強化するために、サイレル®30×40露光ユニット（イー・アイ・デュボン社製）を使用して20分間、ポリエステルカバーシートを通じUV光に対し全面露光した。ついでカバーシートを取り除いた。光化学的に強化した頂層はもはや粘着性ではなかった。2つの層間の接着は良好でありエレメントを曲げてもしび割れは生じなかった。

各エレメントの特性とNd:YAGレーザーによるパルス化レーザー彫刻テストの各結果は以下の第2表中に示して

31

ある。CO<sub>2</sub> およびNd:YAGレーザーの両方による連続波レーザー彫刻と印刷テストの結果は第3表中に示してある。

第 2 表

実施例	ショアA硬さ	弾性%	%C <sup>a</sup>	OD <sup>b</sup>	幅	深さ	彫刻効率 <sup>d</sup>
1	32.3	42.3	3.45	2.54	6.4	2.2	444
2	39	46	18.7	5.64	7.0	3.0	459
3	39	46	18.7	5.64	8.2	2.4	457
4	34.7	46.2	6.6	4.24	7.8	2.0	382

- a. 全組成中のカーボンブラック%  
b. 光学濃度  
c. ミル(0.00254cm)  
d. cal/kw-hr

第 3 表

実施例	レーザー	出力	速度	レリーフの深さ <sup>e</sup>	ラインの幅 <sup>d</sup>	ハーフトーンスケール <sup>e</sup>
1	YAG <sup>f</sup>	30W	70	9	15R	5-98%
1	YAG <sup>f</sup>	30W	50	12	16.2R	5-98%
1	YAG <sup>f</sup>	30W	30	20	17.4R	5-98%
1	YAG <sup>g</sup>	9W	150	2.3	4.6I	2-95%
1	YAG <sup>g</sup>	9W	50	6	—	2-95%
1	CO <sub>2</sub>	300W	240 <sup>f</sup>	10.7	—	2-90%
2	YAG <sup>g</sup>	9W	150	2.7	4.1I	2-95%

- a. YAG=Nd:YAGレーザー、CO<sub>2</sub>=35μmのアドバンス速度をもつシングルモードでのCO<sub>2</sub>レーザー  
b. 彫刻速度(rpmで)  
c. ミル  
d. 7ミルの反転Rまたは分離(I)線の幅(ミルで)  
e. 85線/インチ(33.5線/cm)スクリーンによるプリント結果  
f. m/分での速度  
g. マルチモード  
h. シングルモード; アドバンス速度25μm

## 実施例 5

この実施例は、それ自体レーザー光を吸収しないエラストマー性成分をもつ、多層のレーザー彫刻可能な印刷用エレメントの光化学的に強化された頂層における、レーザー光吸収性成分(カーボンブラック)の必要性を示すものである。

エレメントは感光性頂層用のエラストマーを、炭素10phrを有するS-B-Sと炭素を全く有しないか全炭素含量より少ない炭素しか有しないS-B-Sとを組み合わせたもの38部にしたこと他は、実施例1で述べたように調製した。この頂層の最終的な炭素含有量およびNd:YAGレーザーによるパルス化彫刻結果は以下の第4表

32

中に示してある。

第 4 表

実施例	ショアA硬さ	弾性%	%C <sup>a</sup>	幅 <sup>c</sup>	深さ <sup>c</sup>	彫刻効率 <sup>d</sup>
5	33.7	46.4	1	6	2.8	462
5	34.3	46.1	0.2	8.8	2.4	305
5	—	—	0.05	e	e	e

- a. 全組成物中のカーボンブラック%  
b. 光学濃度  
c. ミル(0.00254cm)  
d. cal/kw-hr  
e. 試料はNd:YAGレーザーで彫刻不能

## 実施例 6

機械的に強化したエラストマーの中間層は、(1) 1p hrのレベルのカーボンブラック、および(2) 強化剤として50phrのレベルのTiO<sub>2</sub>を前混合したS-I-Sである。光化学的に強化した積層は実施例1で述べたのと同じものである。この多層のレーザー彫刻可能な印刷用エレメントは実施例1の方法を用いて調製しかつ処理をした。

多層エレメントは36.3のショアA硬さと45.2%の弾性とを有していた。

Nd:YAGレーザーによるパルス化彫刻テストの結果として、シャープな肩をもつ幅7.7ミル(0.020cm)で深さ1.7ミル(0.0043cm)のチャンネルが形成されたことにより、多層印刷用エレメントがレーザー彫刻できることが認められた。平均彫刻効率は136cal/kw-hrであった。

## 実施例 7

この実施例は、頂層が機械的に強化したエラストマー層であり、そして中間層が光化学的に強化したエラストマー層である、本発明の多層のレーザー彫刻可能なエレメントを示している。

中間層は以下光化学的に強化した組成物から作られた:

成 分	分量 (g)
S-B-S	58.2
S-I-Sカーボンブラック10phr含有	2.5
HMDA	10
開始剤 I	2
BHT	1
赤色色素	0.006
HEMA	0.234
ポリオイル	14.65
ニッソーオイル	13.85

この混合物は、加熱混合装置中で120gのメチレンクロライドとともに、150℃で15分間混合した。この混合物は、厚み5ミル(0.013cm)の火災処理をしたポリエチレンテレフタレート支持体と、厚み5ミル(0.013cm)のシリコンリリース層が塗布されているポリエチレンテレフタレートの一時的保護シートとの間に、30ミル

(0.076cm) の中間層を形成するよう熱プレスした。最終の炭素含有量は0.2%であった。

機械的に強化した頂層は以下のものを混合することにより調製した：

成分	分量 (g)
メチレンクロライド	283
MABS	16.5
S-B-S	27.5
S-B-S カーボンブラック 10phr 含有	5.5
BHT	0.5

上記メチレンクロライド液は、厚み5ミル (0.013cm) のシリコンリリース層を塗布してあるポリエチレンテレフタレートシート上にドクターナイフ塗布した。最終的な厚みは0.9ミル (0.0023cm) で、炭素含有量は1%そして光学濃度は0.75であった。

中間層から一時的保護シートを取り除き、そして頂層をこの中間層にクロマリン<sup>®</sup>ラミネーターを使用して接触圧力により60℃でラミネートした。この多層構造体は中間層を光化学的に強化するため、サイレル<sup>®</sup>露光装置中で表面と裏の両方を通じて10分間全面露光した。

頂層からカバーシートを取り除いた後、彫刻テストは25mJのレーザーパルスエネルギーを使用した以外、テスト1と2で述べたようにしてパルス化レーザーによって行った。試料は底まで通して彫刻した。結果は以下のとおりである

チャンネル深さ	= 16ミル
チャンネル幅	= 2ミル
彫刻効率	= 69cm <sup>3</sup> /kw-hr

#### 実施例 8 と 9

これら各実施例は、頂層と中間層の両方ともエラストマーの層で光化学的に強化されている、本発明の多層のレーザー彫刻可能なエレメントを示している。

#### 実施例 8

市販の多層感光性フレキシグラフ印刷用エレメントが、本発明の多層のレーザー彫刻可能印刷用エレメントを調製するため用いられた。

感光性印刷用エレメント、サイレル<sup>®</sup>107 PLX (イー・アイ・デュボン社製) は以下の順序の各層を有している：支持体、2つのエラストマーの感光層、ポリアミドリリース層およびカバーシート。この感光性エレメントはサイレル<sup>®</sup>露光装置で50秒間支持体を通じ露光した。カバーシートを取り除き、ついでこの構造体は同じ露光装置中で12分間カバーシートを通して全面露光した。ついでポリアミドリリース層はパークロロエチレン/n-ブタノール (75/25容量%) を使用し、サイレル<sup>®</sup>30×40ロータリー処理機中で5分間露光済みの構造体を洗って取り除いた。エレメントは60℃で1時間オープン中で乾燥し、ついでデュボンサイレル<sup>®</sup>光フィニッシュ/後露光装置 (イー・アイ・デュボン社製) 中で8分間フィニッシュすることにより脱粘着化した。

上記により調製した多層のレーザー彫刻可能印刷用エレメントは画像がソフトウェアにより設計した支持された構造をもつレリーフ構造を作るためにシングルモードで作動中の連続波CO<sub>2</sub>レーザーを使用して彫刻した。最良の結果はレーザー出力500Wで、0.035mm/回転送り速度により280m/分の彫刻速度を使用して得られた。若干のワックス状の沈着物が画像域の縁の周囲に生成し、これはパークロロエチレン/n-ブタノールを含ませたパッドによりふき取った。

印刷板上で、2~90%のターゲットが85線/インチ (34線/cm) スクリーンにより解像された。印刷結果は2~90%階調範囲を印刷できることを示した。しかしながら、彫刻される図形のサイズは彫刻の方向に依存することが認められた。

#### 実施例 9

中間層は実施例7で述べたように調製し、頂層は実施例5で述べたように調製した。この2つの層は実施例7で述べたようにして一緒にラミネートした。この感光性構造体はサイレル<sup>®</sup>露光装置中で10分間両面から露光した。

彫刻テストは実施例7で述べたように行った。結果は以下の通りである：

チャンネル幅	= 11ミル
チャンネル深さ	= 1.3ミル
彫刻効率	= 68cm <sup>3</sup> /kw-hr

#### 実施例 10A と 10B

この実施例は頂層と中間層の両方が機械的に強化されたエラストマーの層である本発明の多層のレーザー彫刻可能なエレメントを示している。

機械的に強化された中間層は実施例1中で述べたようにして調製した。

機械的に強化された頂層の組成は以下の通りである：

成分	分量 (g)	
	実施例 10-A	実施例 10-B
S-B-Sカーボン10phr	33	16.6
MABS	16.5	33
BHT	0.5	0.5
最終的C%	6.06	3.03

各実施例用の成分はメチレンクロライド中に15%液として分散しかつ溶解し、ついで厚み5ミル (0.013cm) のポリエチレンテレフタレートシート上にドクターナイフで塗布した。

ついで頂層と中間層は実施例1で述べたようにして一緒にラミネートした。エレメントはレーザー彫刻のためカバーシートを取り除く前に24時間放置した。

カバーシートを取り除いた後、各試料はスクリーニングテスト中で述べたようにレーザー彫刻した。結果は以下の通りである：

	35 実施例10-A	実施例10-B
チャンネル幅	11.8ミル	10.3ミル
チャンネル深さ	1.4ミル	1.4ミル
彫刻効率	502cal/kw-hr	300cal/kw-hr

実施例10-Bの頂層はエレメントをたわめるかまたは曲げたとき、そしてまたレーザー彫刻をした後でもしわが形成されるのが認められた。これは頂層と中間層が同じような柔軟性と硬さをもつことが必要なことを示している。もし実施例10-Bのように硬さの相違が余りにも大きく、頂層が中間層よりもずっと硬いときはしわが発生する。

#### 実施例11

実施例10Aを、中間層として10phrのレベルまでカーボンブラックを配合した中間層S-B-Sを使用して繰り返した。結果は以下の通りである：

チャンネル幅	=6.6ミル
チャンネル深さ	=1.88ミル
彫刻効率	=346cal/kw-hr

#### 実施例12

中間クッション層はS-B-S（実施例12A）またはS-I-S（実施例12B）から調製した。この熱可塑性のエラストマーは、5ミル（0.013cm）の火炎処理をしたポリエチレンテレフタレート支持体とシリコンリリース層で前処理した5ミル（0.013cm）のポリエチレンテレフタレートカバーシートとの間に熱プレス、30ミル（0.076cm）のクッション層を形成させた。

頂層は以下の組成を有している：

成 分	分量 (g) *
-----	----------

36

* S-B-S	58.2
S-I-Sカーボンブラック10phr含有	2.5
HMDA	10
開始剤 I	1.2
BHT	1
赤色色素	0.006
HEMA	0.234
ポリオイル	14.65
ニッソーオイル	13.85

この混合物はホットミリング装置中で120gのメチレンクロライドと共に、150℃で15分間ミル処理した。このミル処理した混合物は、5ミル（0.013cm）の火炎処理をしたポリエチレンテレフタレート支持体とシリコンリリース層で前処理した5ミル（0.013cm）のポリエチレンテレフタレートの一時的保護シートとの間に熱プレスし、30ミル（0.076cm）の頂層を形成した。最終的炭素含有量は0.2%であった。

頂層と中間クッション層は一緒にラミネートし、そして実施例7で述べたようにUV光に全面露光した。

カバーシートを取り除いた後、各試料は実施例7で述べたようにレーザー彫刻した。結果は以下の通りである：

	実施例12-A	実施例12-B
チャンネル幅	13ミル	13ミル
チャンネル深さ	2.4ミル	3ミル
彫刻効率	82cal/kw-hr	87cal/kw-hr

#### フロントページの続き

(72) 発明者 レーバーツアマー, エルンスト  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州  
19342. グレンミルズ. ウッドチャック  
ウェイ48

(72) 発明者 クウイン, ジョン・アンソニー  
アメリカ合衆国ニュージャージー州  
07751. モーガンビル. ルーズベルトア  
ベニュー42

(72) 発明者 シア, ポール・トマス  
アメリカ合衆国ニュージャージー州  
07728. フリーホルド. ランカスター  
ロード86

(72) 発明者 フアン・ズウレン, キヤロル・マリー  
アメリカ合衆国デラウェア州 19803.  
ウイルミントン. ウッドロウアベニュー  
123

(56) 参考文献 特開 平2-72949 (J P, A)  
特開 平2-139238 (J P, A)  
特開 平5-24172 (J P, A)  
実開 昭52-27317 (J P, U)  
米国特許2014043 (U S, A)  
米国特許3991673 (U S, A)  
英国公開2223984 (G B, A)  
仏国公開1293771 (F R, A)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. <sup>6</sup>, D B 名)

B41C 1/20 - 1/18  
B41N 1/00 - 1/24 301